

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Publication number : 09-11395  
(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl. C30B 29/04  
C23C 16/02  
C23C 16/26

(21)Application number : 08-070909 (71)Applicant : EASTMAN KODAK CO  
(22)Date of filing : 04.03.1996 (72)Inventor : PONCELET OLIVIER JEAN CHRISTIAN  
GARENNE JEAN-JACQUES EDGAR

(30)Priority  
Priority number : 95 9502728 Priority date : 03.03.1995 Priority country : FR

## (54) MULTILAYER SYSTEM COMPRISING DIAMOND LAYER, INTERFACIAL PHASE AND METALLIC SUBSTRATE AND PRODUCTION OF EACH THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily obtain a new multilayer system exhibiting high bond strength between a metallic substrate and a diamond layer by making up an interfacial phase of the pyrolyzate of a metallocene compound.

**SOLUTION:** In this multilayer system composed of a metallic substrate of titanium or titanium alloy, an interfacial phase and a diamond layer doped with boron, the interfacial phase is made up of the pyrolyzate formed by thermal decomposition of at least one kind of metallocene compound of the formula  $R_nMX_m$  [X is a halogen; M is titanium, cobalt, nickel or iron; R is a (at least one straight-chain or branched-chain 1-5C alkyl-substituted) cyclopentadienyl group; (n) and (m) are such as to satisfy the relationship: (n)=1 and (n+m)= the valence of M] under nonoxidative conditions. The metallocene is titanocene of the formula  $(n5-C5H5)_nTiX_m$  (X is Cl or Br; (n) and (m) satisfy the relationship: (n)=1 and (n+m)=4) [pref.  $(n5-C5H5)_2TiCl_2$ ].

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124395

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04			C 3 0 B 29/04	X
C 2 3 C 16/02			C 2 3 C 16/02	
16/26			16/26	

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-70909	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ チェスター, ステイト ストリート343
(22) 出願日	平成8年(1996)3月4日	(72) 発明者	オリビエ ジャン クリスティアン ボン セル フランス国, 7110 シャロン スュール サオヌ, アブニユ デュ マルシャル ド ウラットル ドゥ タッシーニユイ 21
(31) 優先権主張番号	9 5 0 2 7 2 8	(72) 発明者	ジャン-ジャック エドガー ガレンヌ フランス国, 71100 シャロン スュール サオヌ, レンパール サン マリー 13
(32) 優先日	1995年3月3日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド層、界面相及び金属基板を含んでなる多層系並びにそれらの層を得る方法

(57) 【要約】

【課題】 金属基板とダイヤモンド層との間に強接着力  
を示す、金属基板、界面相及びダイヤモンド層を含んで  
なる新規な多層系を提供する。

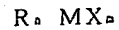
【解決手段】 金属基板、界面相及びダイヤモンド層を  
含んでなる多層系であって、前記界面相が、式：

$R_n M X_m$

(式中、Xは、ハロゲン原子であり、Mは、チタン、コ  
バルト、ニッケル及び鉄から選ばれる金属であり、R  
は、置換もしくは非置換のシクロペンタジエニル基であ  
り、そしてn及びmは、nが少なくとも1に等しく、且  
つn+mの合計が前記金属の原子価に等しい) の少なく  
とも一種のメタロセン化合物の熱分解生成物から構成さ  
れている多層系。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基板、界面相及びダイヤモンド層を含んでなる多層系であって、前記界面相が、式：



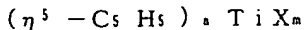
(式中、Xは、ハロゲン原子であり、

Mは、チタン、コバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる金属であり、

Rは、置換もしくは非置換のシクロペンタジエニル基であり、そしてn及びmは、nが少なくとも1に等しく、且つn+mの合計が前記金属の原子価に等しい)の少なくとも一種のメタロセン化合物の熱分解生成物から構成されている多層系。

【請求項2】 前記シクロペンタジエニル基(複数であってもよい)が、一つ以上の位置で直鎖もしくは分枝鎖の炭素数1～5のアルキル基で置換されている請求項1に記載の多層系。

【請求項3】 前記メタロセンが、式：



(式中、Xは、ClもしくはBrであり、

n及びmは、nが少なくとも1に等しく、且つn+mの合計が4に等しい)のチタノセンである請求項1に記載の多層系。

【請求項4】 前記チタノセンが、 $(\eta^5 - C_5H_5)_2TiCl_2$ である請求項3に記載の多層系。

【請求項5】 前記金属基板が、チタンもしくはチタン合金からなる請求項1に記載の多層系。

【請求項6】 前記界面相が、非酸化条件下でのメタロセン化合物の分解生成物からなる請求項1に記載の多層系。

【請求項7】 前記基板が電導性であり、前記ダイヤモンドがドーブされている請求項6に記載の多層系。

【請求項8】 前記基板が、チタンもしくはチタン合金から作られ、前記ダイヤモンドがホウ素でドーブされている請求項7に記載の多層系。

【請求項9】 請求項6～8のいずれか一項に規定の多層系からなるダイヤモンド電極。

【請求項10】 請求項9に記載の電極を、経時した写真浴の電気酸化のために使用する方法。

【請求項11】 金属基板、界面相、並びに少なくとも一つの炭素源及びキャリアースを含んでなる気体混合物を用いる化学蒸着によって得られるダイヤモンド層を含んでなる多層系の製造方法であって、

(1) 少なくとも一種のメタロセン化合物を含む中間層を、前記金属基板上に付着させること、

(2) この中間層の前記メタロセン化合物を、メタロセンの分解温度を越える温度で熱分解させること、及び

(3) ダイヤモンド層をCVDによって形成すること、を特徴とする多層系の製造方法。

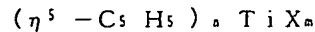
【請求項12】 前記ダイヤモンドの形成を前記メタロセンの熱分解中及び/もしくは熱分解後に達成する、請

求項11に記載の方法。

【請求項13】 化学蒸着、昇華もしくは真空蒸着によって、前記メタロセンを金属基板上に付着させる請求項11に記載の方法。

【請求項14】 不活性バインダーの混合物として、前記メタロセンを金属基板上に付着させる請求項11に記載の方法。

【請求項15】 前記メタロセンが、式：



(式中、Xは、ClもしくはBrであり、

n及びmは、nが少なくとも1に等しく、且つn+mの合計が4に等しい)のチタノセンである請求項11に記載の方法。

【請求項16】 前記メタロセンを、非酸化条件下で熱分解する請求項11～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】 前記ダイヤモンド層をドーピング剤の存在下で形成し、そして前記基板が電導性である請求項16に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ダイヤモンド層、界面相及び金属基板を含んでなる新規な多層系、並びにこの多層系の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ニッケル、コバルトもしくは鉄等の金属触媒の存在下で50kバールを越える圧力及び1200℃を越える温度を加えて、黒鉛のような炭素源からダイヤモンドを合成する方法は長年に渡って知られている。しかし、この技法によって生成されるダイヤモンドは、常に微量の金属触媒を含んでいる。

【0003】化学蒸着法(CVD)によってダイヤモンドを合成することも可能である。この方法は、水素及び炭化水素等の炭素源からなる気体混合物に、その水素を原子の水素に、炭素源を活性炭素イオン、炭素原子もしくはCH遊離基に分解するのに十分なエネルギーを与えて、これらの種々の化学種をダイヤモンドを形成する基板上に蒸着させることからなる。

【0004】前記ガスの分解は種々の技法によって達成することができる。

【0005】例えば、密封可能なチャンパー及びポンプで部分真空を確立することができる内部から主に形成される反応器を用いる、いわゆる「プラズマCVD」法

(PECVD)を引用することができる。コートされる部分(複数でもよい)を直流電源に接続されている金属基板(基板キャリアー陰極)に置く(必要ならば、シールされた絶縁体を介す)。炭素含有気体(特に、一種以上の炭化水素、通常、メタン、アセチレン、プロパンもしくはブタンを含有し、水素及び必要に応じて希ガス、特にアルゴンを加える)を、ポンプを操作しながら計量

バルブを通して反応器に導入することができる。

【0006】必要な圧力及び電源条件下で、前記ガスを物理的及び化学的に励起して、原子が電子を失うようにイオン化し、気体混合物の「分解」を起こすプラズマを形成し、分解生成物コートされるべき素子上に蒸着する。プラズマの容積は全域でイオンが加速されているいわゆる「シーズ (sheath)」ゾーンで囲まれている (プラズマ物理学)。この技法による蒸着は多くの刊行物のテーマとなっている (例えば、Klages, Appl. Phys. A56 (1993) 513-526を参照されたい)。

【0007】別のCVD蒸着法は、いわゆるホットフィラメントCVD蒸着 (HFCVD) からなる (例えば、Klages, Appl. Phys. A56 (1993) 513-526を参照されたい)。従って、ダイヤモンド層の蒸着のためには、一般的に水冷式ステンレス鋼真空チャンバーを有する装置を用い、この真空チャンバーは二段ポンプで排気されている。コートされる部分を、約2000℃の温度をもたらしフィラメント (その作用は、ガス分子を次に蒸着できるように元素分子に分解することである) が配置されているの近傍で、基板キャリア上に置く。フィラメントは、例えば、タングステン、タンタルもしくはレニウムとなることができる。

【0008】「電子アシストCVD法」と呼ばれるもう一つの技法によると、減圧条件下で水素及び炭化水素からなる気体混合物の雰囲気中で、基板の頂部を少なくとも400℃の温度に維持する。基板の上表面を、前記表面上にダイヤモンド結晶核の形成を引き起こす電子の砲撃に曝す。これらの核が成長して、ダイヤモンドの薄層を形成する。そのような技法は、米国特許第4,740,263号明細書に詳細に記載されている。

【0009】また、本発明の適用分野は、周知のタイプの真空蒸着装置の全てを包含する。これらの装置は特許文献の多くの刊行物のテーマとなっているので、特に詳述する必要はないであろう。多くの刊行物では、ダイヤモンド層を金属基板、特にチタンもしくはチタン合金基板上に蒸着している。それらの大きな剛性、それらの硬度、それらの熱伝導度及びそれらの耐腐食性のために、これらのダイヤモンド層には非常に多くの用途がある。

【0010】しかし、金属基板上にダイヤモンド層を得ることは非常に困難である。例えば、チタンもしくはチタン合金基板上に附着させてダイヤモンド層を作することは非常に困難である。これは、チタンもしくはチタン合金の高反応性と、ダイヤモンドの高い化学的安定性とが衝突するからである。多くの刊行物では、金属基板とダイヤモンドの間の接着を高めようとする手段が記載されている。例えば、M D Drory 及びJ W Hutchinsonによる論文には、研磨のような機械的な処理によってダイヤモンドの表面を不整にする試みがなされている。この技法の大きな欠点は、最終的な系表面の不均一性である。

【0011】また、金属基板とダイヤモンド面との間の

接着を中間層によって改良する試みもなされた。例えば、フランス国特許第2275567号明細書には、金属基板及びダイヤモンドの構成を含んでなる固溶体からなる中間層を、金属基板とダイヤモンド層との間に導入した。

【0012】米国特許第5,009,966号明細書では、チタン基板と硬質セラミック、金属もしくはダイヤモンド層 (CVDによって蒸着した) との間に、電着によって得られる不反応性貴金属の中間層を導入することによって接着の問題を軽減する試みがなされた。CVDにより硬質層を蒸着する前そして中間層を電着した後、この基板中間層堆積物を、不活性ガスの存在下で200℃〜300℃で加熱処理する。

【0013】日本国特許出願JP-60231494号明細書では、ダイヤモンド粉末がプラズマアシストCVD法によって得られている。そのプラズマは、水素、メタン及びメタロセンからなっていた。この方法は、ダイヤモンド粉末を、得ようとする研磨粉末として用いられる粒径 $10^{-2}\mu\text{m}$ 〜 $10^{-1}\mu\text{m}$ にすることができる。

【0014】この方法では、メタロセンを用いてダイヤモンド粉末の研磨水準を改良する。金属基板上にダイヤモンド層を形成する際に遭遇する接着の問題は、そのような粉末を形成すると生じない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】従って、金属基板とダイヤモンド層との間に強接着力を示す、金属基板、界面相及びダイヤモンド層を含んでなる新規な多層系、並びに容易に実行できるそのような系の形成方法を提供することが特別な関心事である。

【0016】

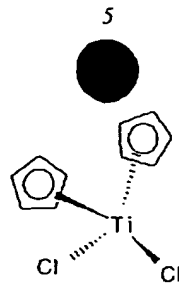
【課題を解決するための手段】この目的を、金属基板、界面相及びダイヤモンド層を含んでなる多層系であって、前記界面相が、式 $R_nMX_m$  (式中、Xは、ハロゲン原子であり、Mは、チタン、コバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる金属であり、Rは、置換されていても置換されていなくてもよいシクロペンタジエニル基であり、そしてn及びmは、nが少なくとも1に等しく、n+mの合計が前記金属の原子価に等しい) の少なくとも一種のメタロセン化合物の熱分解生成物から構成されている多層系によって、本発明に従って達成する。

【0017】

【発明の実施の形態】例えば、シクロペンタジエニル基 (複数でもよい) は、炭素数1〜5の直鎖もしくは分枝鎖アルキル基で、一つ以上の位置において置換されることができる。本発明に従うと、メタロセンは、好ましくは、式 $(\eta^5-C_5H_5)_nTiX_m$  (ここで、XはClもしくはBrであり、nは少なくとも1に等しく、好ましくは2であり、n+mの合計は4に等しい) のチタノセンである。好ましい態様では、前記チタノセンは、 $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$  である。

【0018】

【化1】



【0019】本発明の範囲内で使用することができる金属基板は、すくなくとも600℃の温度に耐える基板である。例えば、この基板は、銅、合金、シリコン（ドーピングされているかそうでないもの）、チタンもしくは酸化チタン、ハフニウム、モリブデン、タングステン、銅、コバルト、クロム、ニッケル、タンタル、ジルコニウム又はそれらの金属の酸化物からなる基板である。

【0020】好ましい態様では、この金属基板をチタンもしくはチタン合金から作成する。そのような基板は電導性であり、容易に形作ることができる。

【0021】本発明の多層系を、(1)金属基板上に少なくとも一種のメタロセンを含む中間層を付着させること、(2)前記メタロセン化合物の分解温度を越える温度でこの中間層を熱分解させること、及び(3)化学蒸着によってダイヤモンド層を形成すること、からなる方法によって得ることができる。本発明に従うと、メタロセンの熱分解中及び／もしくは熱分解後にダイヤモンド層を蒸着してもよい。

【0022】本発明では、前記メタロセン化合物を、一般的に500℃よりも高い温度で分解する。

【0023】チタノセンを用いる場合、この温度は、少なくとも700℃であり、好ましくは700～1000℃である。メタロセン（特に、チタノセン）は、空気との接触時に反応する物質であり、その取扱を困難にしている。本発明では、メタロセンに関して、不活性な有機ポリマーから形成される固体の不活性媒体、例えば、Nu-jol（商標）のようなパラフィンにこのメタロセンを分散してこの不利益を軽減することができる。パラフィン中でのメタロセンのこの分散は、金属基板上で何の困難もなく行われる。

【0024】さらに、パラフィンは、炭素の補助的な供給源として作用して、ダイヤモンドの形成に有利に寄与する。他の技法を用いて（例えば、蒸着、昇華もしくは真空蒸着）、メタロセンを金属基板上に付着させることができる。本発明の系のダイヤモンド層を、例えば、ホットフィラメントCVD（HFCVD）法、プラズマアシストCVD（PECVD）法、もしくは電子アシストCVD（EACVD）法等の蒸着技法によって得ることができる。

【0025】これらの層を、一般的に、キャリアガス、少なくとも一種の炭素源及び可能な場合はドーピング剤を含む気体混合物から得る。キャリアガス（反応性及

6

び／もしくはキャリアとなることのできる）は、多数気体の混合物を構成する。このキャリアガスは一般的に水素であり、それはダイヤモンドの形成に必須である。キャリアガスは、水素に加えて、アルゴン、ヘリウムもしくはキセノン等の希ガスを含むことも可能である。ある場合では、少量の酸素を反応チャンバーに導入することが有利となる。

【0026】炭素源は、一種以上の炭化水素（例えば、メタン、プロパン、ブタン、アセチレン、不飽和炭化水素）、アルコール類、ケトン類等からなる。通常、メタンを用いる。キャリアガス及び炭素源を混合もしくは分離して反応チャンバーに導入することができる。

【0027】本発明の一つの態様では、反応チャンバー内気体混合物の0.5容積%～10容積%は炭素源（好ましくは、メタン）であり、可能な場合1容積%以下のドーピング剤を含み、100%に対する残量はキャリアガスで表され、好ましくは水素である。本発明の枠組み内で、例えば米国特許第5,162,886号明細書に引用されるドーパントを使って、ダイヤモンド層をドーピングすることができる。用いることができるドーパントは、例えば、ホウ素、リチウム、ベリリウム、窒素、リン、イオウ、塩素、ヒ素及びセレンである。

【0028】最も一般的なドーピングされたダイヤモンドは、アミノーボラン、 $\text{BH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ から選ばれるドーピング剤を用いて得ることができる。ホウ素でドーピングされたダイヤモンドである。これらのアミノーボランは、例えば、次の化合物： $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{H}_3)$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{H}_3)$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{B}(\text{H}_3)$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{B}(\text{H}_3)$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{B}(\text{H}_3)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{B}(\text{H}_3)$ 、及び $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{H}_3)$ から選ばれる。

【0029】低蒸気圧のアミノーボランを用いる場合、アンモニアのような活性化剤が有効となるであろう。好ましくは、反応チャンバー(1)内でのこの活性化剤の量は、0.01～1容積%である。本発明の多層系が電導性基板上でドーピングされたダイヤモンド層（換言すれば、電導性のダイヤモンド層）を含む場合、それをダイヤモンド電極を作るのに有利に用いることができる。この場合、ドーピングされたダイヤモンド層の電導性を小さくする金属酸化物の形成を避けるために非酸化条件下で、メタロセン化合物の熱分解を達成しなければならない。

【0030】本発明では、非酸化条件下でのメタロセン化合物の熱分解を、不活性ガス下（例えば、アルゴンもしくは窒素）、又は還元雰囲気（例えば、水素）中で達成する。

【0031】本発明の系を用いて得られる電極は、基板とダイヤモンド層との間の接着が大きく改良されている。本発明の多層系を用いるこの様式では、前記系の厚さは、3μmと1mmとの間であり、好ましくは10μm

mと100 $\mu$ mとの間で、そしてその電気抵抗は、100 $\Omega$ 未満であり、好ましくは10 $\Omega$ 未満である。

【0032】これらのダイヤモンド電極は、フェノール類、ヒドロキノン類もしくはその誘導体の一種、グリコール、フェニレンジアミン、フェニドン、アミノアルコール、ヒドロキシメチルベンゼン、カルボン酸、ホスフェート等のキレート剤、アミノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸等を含むことができる経時した (seasoned) 写真浴の電気酸化に特に有効である。

【0033】これらの高い化学的安定性のために、本発明のホウ素ドーブされたダイヤモンド層を、エレクトロニクスもしくはオプトエレクトロニクス、例えば、ダイオードの製造に用いることもできる。

【0034】

【実施例】次の例では、本発明の多層系のダイヤモンド層を、ホットフィラメントCVDによって得た。図1に記載したこの技法を実施するための装置は、一般的にステンレス鋼真空チャンバー(1)を有する。真空チャンバー(1)を冷却する手段(示されていない)を用意し、この真空チャンバーを二段階ポンプ(2)を用いて排気する。コートされる基板(3)を基板キャリア(4)に横たえ、その近くに約2000 $^{\circ}$ Cの温度をもたらすタングステンもしくはタンタルフィラメント(5)を配置する。その作用は気体分子をその後蒸着される元素に分解することである。フィラメントを二つの銅電極の間に固定する。電流強度は一定に維持され、フィラメントの長さや性質に左右される。

【0035】一般的に、フィラメントと基板との距離は10mm程度である。水素、メタン並びに可能な場合はドーピング及びアンモニアを含有する気体混合物を用いる。フィラメント及び基板を最初に蒸着温度より下に加熱する。この温度は水素雰囲気(圧力約60ミリバール)で800 $^{\circ}$ C程度である。そしてメタンを反応チャンバーに導入する。ドーピング剤をH<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>気体混合物と同時にもしくは遅れて導入することができる。

【0036】固体形態のドーピング剤を用いる場合、必要に応じて気化装置(6)を用いることができる。この装置(6)は、簡単なサーモスタットで調温された密閉箱もしくは昇華器であってもよい。

【0037】例1

( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (Strem製) 0.3gを、無水パラフィンオイル1g中に分散させた。このようにして固体ペーストを形成した。このパラフィンオイルは、前記混合物を大気中で保存できるようにする保護疎水性バインダーとしてはたらく。

【0038】そして、チタン基板をこのペーストでコートした。このようにコートした基板を、還元雰囲気中で、図1のホットフィラメントCVD装置の反応チャンバー(1)に置いた。チタノセンを熱分解するために、この基板を数分間(15分～1時間)、減圧下700 $^{\circ}$ C

で加熱した。

【0039】反応チャンバー内で、主として水素及び約2%のメタンからなる気体混合物を得るために、上記操作条件で、6時間かけて水素及びメタンを反応チャンバーに導入した。このようにして、チタノセンの分解生成物からなる界面上にダイヤモンド層を形成した。チタン基板に強固に接着したダイヤモンド層をこのようにして得た。

【0040】本発明の多層系のダイヤモンド層のラマンスペクトル(図2)及び電子顕微鏡写真(図3)は、ダイヤモンドの結晶構造を示し、本発明の中間層の存在がダイヤモンドの形成を妨げないことを証明した。

【0041】例2

ドーピング剤(トリメチルアミノボラン、周囲温度に維持された閉鎖容器(6)中に置かれている)を、ダイヤモンド層形成時に反応チャンバーに導入した以外は、例1の操作を繰り返した。アミノボラン蒸気は、自然に反応チャンバーに進んだ。

【0042】反応チャンバー内で、主として水素、約2%のメタン及びトリメチルアミノボラン(1%以下の量)からなる気体混合物を得るために、上記操作条件で、6時間かけて水素及びメタンを反応チャンバーに導入した。このようにして、チタン基板に強固に接着したホウ素ドーブされた電導性ダイヤモンド層を得た。

【0043】得られたダイヤモンド層のラマンスペクトルは、図2のものと同一であった。

【0044】例3

本発明の界面相なしに、例1と同様の操作条件下でチタン基板上にダイヤモンド層を成長させた。このようにして測定可能な接着性を示さないダイヤモンド層を得た。金属基板とダイヤモンド層との間の接着性が無いので、そのような多層系を電極として使用することは考えられない。

【0045】例4

チタン基板上の例2の多層系(本発明)を電極として用い、経時した現像浴を模したフェノール(1000ppmのフェノールを含有する溶液60ml)及びNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.5モル)を含有する溶液を、電流密度100mA/cm<sup>2</sup>で、電気酸化した。

【0046】本発明の電極を9時間用いた。この電極の性能を使用した電気量の関数として化学的酸素要求量(COD)の減少を通して評価する(図4参照)。実験結果によると、酸素要求量は70%まで下がった(初期値:2320mg、最終値:710mg)。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いることができるフィラメントCVD(HFCVD)装置。

【図2】本発明によって得られたダイヤモンド層のラマンスペクトル。

【図3】得られたドーブダイヤモンドの結晶構造の電子

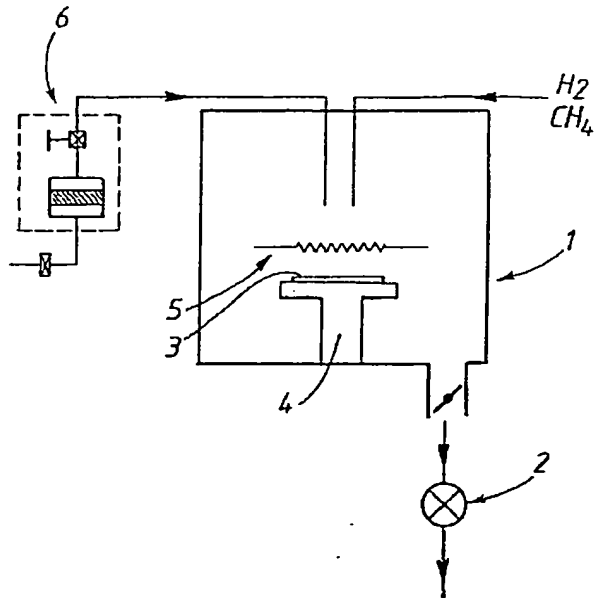
顕微鏡写真。

【図4】本発明の系を電極として使用した効果を示すグラフ。

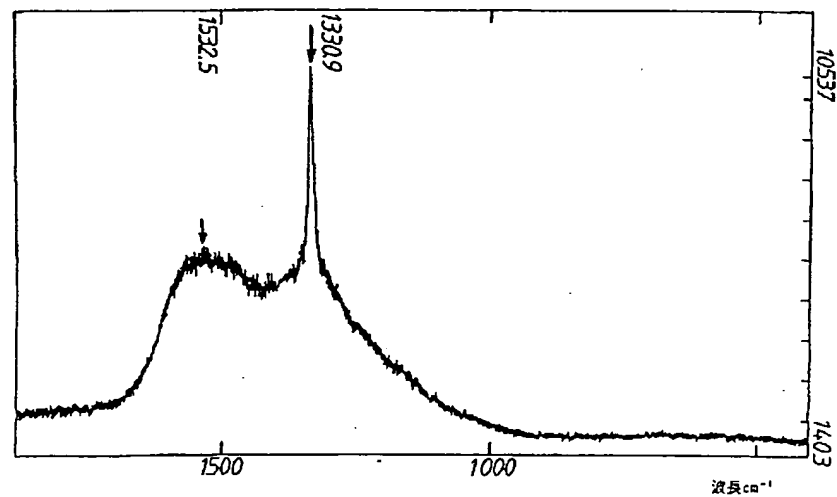
【符号の説明】

- 1…反応チャンセル  
3…基板  
4…基板キャリア  
5…フィラメント  
6…ガス供給系

【図1】

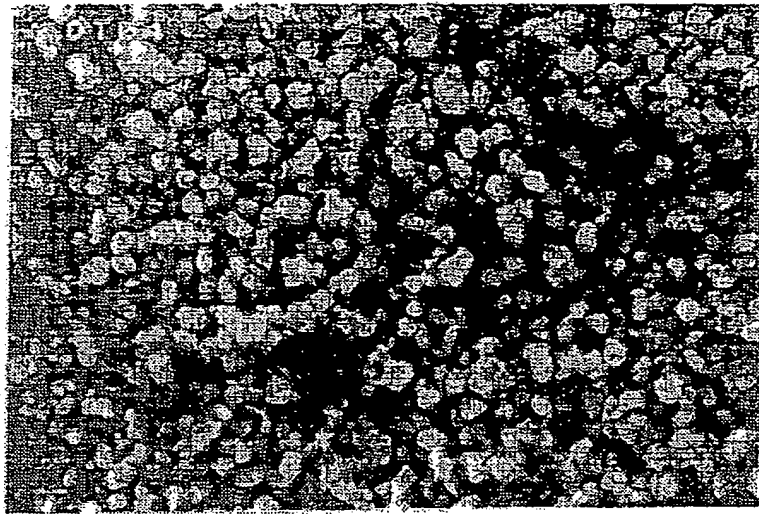


【図2】



【図3】

図面代用写真

10  $\mu$ m

【図4】

